Zur Kenntniss des o-Amidobenzylalcohols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ernst Laudenheimer

aus Darmstadt.

Darmstadt.

Druck von H. Brill.

1893.

Meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. C. Paal und Herrn Professor Dr. O. Fischer sage ich für die mir bei der Ausführung nachstehender Arbeit gewährte Unterstützung und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0060

I. Einleitung.

Der o-Amidobenzylalcohol entsteht, wie Friedländer und Henriques[1]) gezeigt haben, durch Reduction des o-Nitrobenzylalcohols.

Von den Derivaten des o-Amidobenzylalcohols sind bis jetzt eingehender untersucht worden die Acetylverbindungen, die Harnstoffe und die Thioharnstoffe. Letztere führten durch Condensation zu einer interessanten Klasse ringförmiger Verbindungen, den hydrirten Azimiazinen und den Thiomiazinen. (Thio- und Ketochinazolinen.)

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzylalcohol wurde von Söderbaum und Widmann[2]) studiert, dieselben erhielten, je nach den Versuchsbedingungen, den Acetamidobenzylalcohol, das Acetamidobenzylacetat und den Diacetamidobenzylalcohol. Harnstoff und Thioharnstoffderivate wurden von den nämlichen Forschern[3]) dargestellt. Durch Behandeln von o-Amidobenzylalcohol mit Kaliumcyanat erhielten sie den Oxytolylharnstoff, welcher beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Ammoniakentwicklung in Dioxytolylharnstoff übergeführt wurde.

Beim Behandeln des Oxytolylharnstoffs mit kalter concentrirter Salzsäure, nachherigem Erhitzen und Uebersättigen mit Kalilauge, gelangten sie zu einer ringförmigen Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH\\ NH-CO\end{cases}$, die sie mit dem Namen Phendihydroazimiazin belegten. Aehnliche Verbindungen wurden aus substituirten Oxytolylharnstoffen erhalten. Die Thioharnstoffe entstehen

[1]) B XV, 2109.
[2]) B XXII, 1666.
[3]) B XXII, 1666.

durch Zusammenbringen von o-Amidobenzylalcohol mit Senfölen. Aus ihnen lassen sich ebenso, wie aus den Harnstoffen durch Ringschliessung schwefelhaltige Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CH_2-NR\\NH-CS\end{cases}$ die Dihydrothiomiazine, gewinnen. Beim Kochen der Oxytolylthioharnstoffe von der Formel $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH-CS-NHR\end{cases}$ mit HgO erhält man merkwürdiger Weise, anstatt des zu erwartenden Carbodiimidoderivats $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\N=C=NR\end{cases}$, ein Phendihydroazimiazin, indem sich die Carbodiimidverbindung spontan umlagert nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\N=C=NR\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2-NR\\NH-CO\end{cases}.$$

Die Oxydation der Phendihydroazimiazine führte zu Verbindungen von der Formel $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-CO\end{cases}$, deren Eigenschaften und Verhalten von Söderbaum[1]) eingehend beschrieben wurde.

Hier möchte ich noch eines Körpers gedenken, der mit dem o-Amidobenzylalcohol in engstem Zusammenhang steht und als Anhydrid desselben aufgefasst werden kann. Es ist dies das von Lellmann und Stickel[2]) durch Reduction von o-Nitrobenzylchlorid mit Zinn und Salzsäure dargestellte Benzylenimid $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}$.

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, ist über den o-Amidobenzylalcohol, obwohl das Studium dieser Verbindung als Orthoderivat nach verschiedener Richtung hin, besonders aber für die Synthese ringförmig constituirter Verbindungen einladend erscheinen musste, verhältnissmässig wenig gearbeitet worden. Der Grund hierfür ist wohl in der bis vor kurzem schwierigen Darstellbarkeit grösserer Mengen dieser Substanz zu suchen. Seitdem es jedoch gelungen ist, den o-Nitrobenzylalcohol nach dem von Eugen Fischer[3]) aufgefundenen Verfahren ohne Schwierigkeit in grösserer Menge

---

[1]) B XXIII, 2187.
[2]) B XIX, 1610.
[3]) B XXII, 788 c.

darzustellen, ist auch der o-Amidobenzylalcohol ein leicht zugänglicher Körper geworden. Als Ausgangsmaterial diente das o-Nitrobenzylchlorid. Es dürfte wohl hier am Platze sein, über diesen interessanten Körper, welcher in letzter Zeit zu manchen Synthesen wichtiger Verbindungen geführt hat, Einiges zu bemerken.

Das o-Nitrobenzylchlorid kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Es entsteht in beträchtlicher Menge beim Nitriren von Benzylchlorid, bei gewöhnlicher Temperatur neben Paraverbindung, während bei niederer Temperatur hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid sich bildet[1]). Eine zweite Methode beruht auf der Einwirkung von Chlor auf o-Nitrotoluol in der Hitze. Bei 200° wird Chlor glatt aufgenommen, es entsteht o-Nitrobenzylchlorid[2]).

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt o-Nitrobenzylchlorid gegenüber wässriger Kalilauge. Beim Erhitzen mit dieser auf höhere Temperaturen entsteht neben andren Producten hauptsächlich o-Dinitrostilben, indem die Kalilauge die Elemente der Salzsäure aus dem o-Nitrobenzylchlorid herausnimmt[3]).

Die gleiche Reaction tritt nach A. Bischoff beim Behandeln des o-Nitrobenzylchlorids mit alkoholischer Kalilauge ein.

Die Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrobenzylchlorid wurde von E. Lellmann und C. Stickel versucht, sie erhielten beim Erhitzen im Rohr fast ausschliesslich Trinitrobenzylamin. o-Nitrobenzylamin lässt sich auf diese Weise nicht gewinnen, es kann nur durch Verseifen der Phtalimidverbindung erhalten werden[4]).

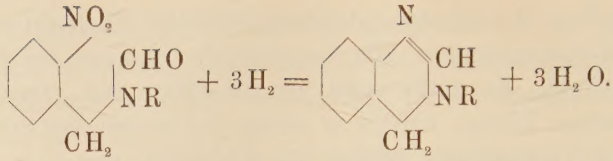
Besonders beachtenswerth ist die Bildung von Chinazolinen, Indazolen und Triazinen aus o-Nitrobenzylchlorid.

o-Nitrobenzylchlorid reagirt mit den Natriumverbindungen formylirter aromatischer Basen, es entstehen o-Nitrobenzylaminderivate.

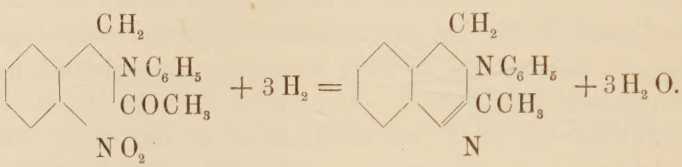
Bei der Reduction dieser Verbindungen bilden sich unter Wasserabspaltung die entsprechenden monosubstituirten Chinazolinderivate; die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung[5]):

---

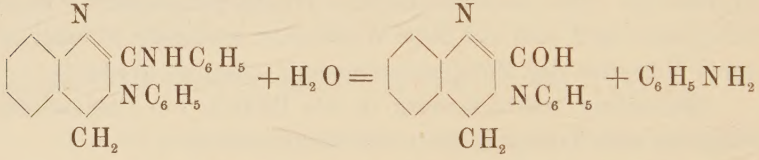
[1]) B XVI, 1232. XVII, 395. 1074.
[2]) B VIII, 1102.
[3]) Elbs, J. p. Ch. XXXIV, 340—342.
[4]) S. Gabriel, B XX, 2226.
[5]) C. Paal und M. Busch, B XXII, 2688.



Ebenso werden disubstituirte Chinazolinderivate bei der Reduction von o-Nitrobenzylacetanilid erhalten[1]):



Zu den hydroxylirten Chinazolinen gelangten C. Paal und und A. Bodewig[2]) durch Reduction des aus o-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat entstehenden o-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs mit Zinn und Salzsäure. Es bildet sich hierbei nicht, wie zu erwarten ist, Anilidophenyldihydrochinazolin, sondern eine Base, welche an Stelle des Anilidrestes ein Sauerstoffatom enthält. Die Entstehung der Base ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, dass sich zuerst das Phenylamidophenyldihydrochinazolin bildet, das in Folge seiner geringen Beständigkeit unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ und Anilin zerfällt.

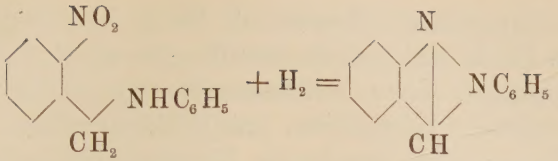


Diese Base ist isomer mit dem von Söderbaum und Widmann[3]) durch Behandeln mit Phenyloxytolylharnstoff und Salzsäure erhaltenen Benzophenyldihydroazimiazin. Der Vergleich mit letzterem ergab die Verschiedenheit beider Körper.

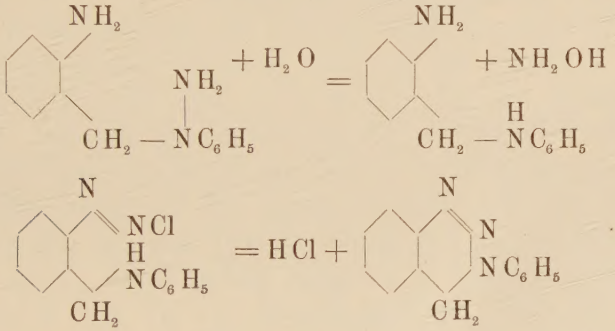
Abkömmlinge des Indazols entstehen bei der Reduction von o-Nitrobenzylanilin und dessen Substitutionsproducten mit Sn und Salzsäure[4]). Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

---

[1]) C. Paal und Fr. Krecke, B XXIII, 2634.
[2]) B XXIV, 1157.
[3]) B XXII, 1666.
[4]) C. Paal, B XXIV, 959.



Zur Darstellung der Phentriazine ging M. Busch[1]) von dem Nitrosamin des o-Nitrobenzylanilins aus und unterwarf dasselbe der Reduction. Er erhielt je nach Wahl des Reductionsmittels Amidobenzylanilin, Phenylindazol und o-Amidobenzylphenylhydrazin. Letzteres geht bei der Oxydation mit salpetriger Säure in β-Phenphenyldihydrotriazin über. Da die Synthese dieser Triazine sich direct aus o-Amidobenzylaminbasen mit salpetriger Säure bewerkstelligen lässt, so liegt die Vermuthung nahe, dass sich aus dem Hydrazin durch den Einfluss der salpetrigen Säure unter Wassereintritt Amidobenzylanilin zurückbildet, aus diesem entsteht Diazochlorid, welches seinerseits durch Salzsäureaustritt in Triazin übergeführt wird, ein Vorgang, der folgender Gleichung entsprechen würde:



II. Darstellung des o-Nitrobenzylalcohols.

a. Aus o-Nitrobenzylbenzoat.

Das o-Nitrobenzylbenzoat wurde durch 8—10 stündiges Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumbenzoat dargestellt. Das Rohproduct wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol gereinigt.

---

[1]) B XXV, 445.

Die Versuche, das Benzoat mit Säuren zu verseifen, waren nicht von Erfolg begleitet, da dasselbe eine grosse Beständigkeit diesem gegenüber zeigte. o-Nitrobenzylbenzoat mit der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (ein Theil Schwefelsäure und vier Theile Wasser) einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, blieb völlig unangegriffen. Erhitzte man dasselbe einige Zeit im geschlossenen Rohr mit Schwefelsäure auf 120°, so trat keinerlei Veränderung ein, steigerte man die Temperatur auf 150°, so bildeten sich unter Verkohlung der Hauptmasse nur Spuren von o-Nitrobenzylalcohol. Mit Salzsäure gekocht verwandelt sich Benzoat theils in Chlorid, theils bleibt es unangegriffen. Ebensowenig gelang die Verseifung mit Kaliumcarbonatlösung oder wässriger Kalilauge. Durch kohlensaures Kali in concentrirter wässriger Lösung wurden selbst nach eintägigem Kochen am Rückflusskühler nur ganz geringe Mengen von o-Nitrobenzylalcohol gebildet. Mit wässriger Kalilauge zersetzt sich das o-Nitrobenzylbenzoat vollständig. Ganz anders verhält es sich gegen alcoholische Kalilauge, von dieser wird es glatt in o-Nitrobenzylalcohol übergeführt.

10 Theile o-Nitrobenzylbenzoat vom Schmelzpunkt 94° wurden unter Abkühlung mit 20 Theilen gesättigter alcoholischer Kalilauge geschüttelt, bis die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrte. Es tritt dabei Geruch nach Benzoësäureaethylester auf. Nach Beendigung der Reaction versetzt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit kohlensaurem Kali entwässert, lässt nach dem Abdunsten den o-Nitrobenzylalcohol in gelblichen Nadeln zurück. Diese sind fast rein und zeigen den Schmelzpunkt 71—74°. Der so gewonnene o-Nitrobenzylalcohol kann direct zur Reduction verwendet werden. Nach diesem Verfahren erhält man 60—70% der theoretischen Ausbeute.

b. Darstellung des o-Nitrobenzylalcohols aus o-Nitrobenzylacetat.

Das o-Nitrobenzylacetat erhält man durch 10—12 stündiges Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumacetat. Das durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Rohacetat, welches eine schmierige, mit Oel durchsetzte Masse bildet, wurde mit Schwefelsäure verseift. Zu diesem Zweck

wurde 1 Theil Rohacetat mit 2,5 Theilen Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis ein starker Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar war. Das Verseifungsproduct wurde mit Aether ausgeschüttelt, mit Thierkohle entfärbt und mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt der o-Nitrobenzylalcohol als gelbe Masse zurück, welche bei 68—74° schmilzt. Derselbe muss zur Verarbeitung auf o-Amidobenzylalcohol aus Wasser umkrystallisirt werden. Ausbeute an reinem o-Nitrobenzylalcohol 50% des angewandten Rohacetats.

III. o-Amidobenzylalcohol.

Derselbe wurde nach den Angaben von Friedländer und Henriques[1]) durch Reduction der alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzylalcohol mit Zink und Salzsäure dargestellt. Die genannten Forscher empfehlen Chloroform zum Ausschütteln der vom Zink abfiltrirten, alkalisch gemachten Flüssigkeit. An Stelle desselben wurde reiner Aether angewendet, welcher die Base ebenfalls mit Leichtigkeit aufnimmt. Die Ausbeute ist recht befriedigend. Durch Einwirkung von alcoholischem Schwefelammon lässt sich der o-Nitrobenzylalcohol ebenfalls ziemlich glatt reduciren.

Entgegen den Angaben von Friedländer und Henriques zeigte es sich, dass der reine, umkrystallisirte o-Amidobenzylalcohol bei Athmosphärendruck zum grössten Theil unzersetzt destillirt. Der Siedepunkt liegt bei 270—280°. Bei vermindertem Druck (5—10 mm.) siedet der Alcohol unzersetzt bei 160°. Dass das Destillat des aus Benzol umkrystallisirten o-Amidobenzylalcohols unveränderter Alcohol ist, geht aus folgenden Analysenzahlen hervor:

0,2652 gr. Substanz
0,6625 „ Kohlensäure
0,1730 „ Wasser.

Berechnet für C_7H_9NO	Gefunden:
C = 68,25%	68,17%
H = 7,32 „	7,25 „

[1]) B XV, 2109.

Die Fähigkeit zu destilliren scheint nur dem ganz reinen Alcohol eigen zu sein.

Methyl und Aethyljodid wirken nur träge auf o-Amidobenzylalcohol ein.

Lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur längere Zeit im Dunkeln stehen, so scheiden sich die betreffenden Jodhydrate krystallinisch ab, sie sind aber durch gefärbte, harzige Producte verunreinigt. Bei höherer Temperatur geht die Reaction zwar rascher vor sich, es treten aber auch die gefärbten Zersetzungsproducte in grösserer Menge auf.

IV. Salze des o-Amidobenzylalcohols.

Salzsaurer o-Amidobenzylalcohol

$C_7 H_9 N O . H Cl$

wurde durch vorsichtiges Einleiten trocknen Salzsäuregases in eine alcoholische Lösung von reinem o-Amidobenzylalcohol dargestellt. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da sonst leicht Zersetzung des gebildeten Salzes eintritt. Nach dem Abdunsten der Lösung in der Kälte bleiben mit einem braunen Oel durchsetzte Krystalle zurück, welche durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von den Verunreinigungen befreit werden. Weisse, bei 108° schmelzende Tafeln, die sich leicht in Alcohol und Wasser lösen.

Durch Eindampfen einer Lösung des Alcohols in wässriger Salzsäure lässt sich das Salz nicht gewinnen. Es wird hierbei zersetzt.

Von dem über Schwefelsäure getrockneten Salz wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche folgende Zahlen ergab:

0,1815 gr. Substanz
0,1630 gr. Chlorsilber

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_9 N O . H Cl$	
$H Cl = 22,87\%$	22,84%

Schwefelsaurer o-Amidobenzylalcohol

$(C_7H_9NO)_2H_2SO_4$

fällt auf Zusatz von Aether zu der mit concentrirter Schwefelsäure schwach sauer gemachten Lösung des Amidoalcohols als krystallinisches Pulver aus, das sich leicht in Wasser, schwer in Alcohol löst und bei 114° schmilzt.

0,2145 gr. Substanz
0,1469 gr. Baryumsulfat

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7H_9NO)_2H_2SO_4$	
$H_2SO_4 = 28{,}49\%$	28,81%.

V. Condensationen des o-Amidobenzylalcohols mit Aldehyden und Ketonen.

Mit den Aldehyden reagirt derselbe in den meisten Fällen glatt nach der Gleichung

$$C_7H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix} + COHR = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=CHR\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix} + H_2O.$$

Folgende Aldehyde wurden auf ihr Verhalten gegen o-Amidobenzylalcohol geprüft: Formaldehyd, Chloral, Acrolëin, Furfurol, Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Piperonal, Vanillin, Cuminol und Zimmtaldehyd.

Mit wenigen Ausnahmen sind die so erhaltenen Condensationsproducte gut krystallisirende Verbindungen, die sich gegen Alkalien beständig erwiesen, durch Mineralsäuren aber leicht in die Componenten gespalten wurden.

Zu diesen Ausnahmen gehören die durch die Einwirkung von Formaldehyd und Methylal erhaltenen Substanzen, welche amorph sind und nicht weiter untersucht wurden. Auch Furfurol giebt mit o-Amidobenzylalcohol ein öliges, rasch verharzendes Condensationsprodukt. Zimmtaldehyd liefert zwar eine beständige Anhydroverbindung, die aber in Form eines dicken Oels erhalten wurde, welches auch bei langem Verweilen in der Winterkälte nicht erstarrte.

Eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigte der o-Amidobenzylalcohol gegen Ketonen, von denen folgende zur Anwendung kamen: Aceton, Chloraceton, Methylaethylketon, Diaethylketon, Acetessigester, Acetophenon, Benzophenon, Benzoin und Benzil.

Von den angeführten Ketonen reagirt einzig und allein das Aceton in glatter Weise. Das Chloraceton giebt schmierige Producte; auch der Acetessigester wirkt auf den Amidoalcohol ein, aber die Reaction verläuft ziemlich complicirt. Unter Abspaltung von Wasser und Alcohol bilden sich ölige Substanzen, aus denen es bisher nicht gelungen ist, ein wohldefinirtes Reactionsproduct zu isoliren. Die übrigen Ketone wirken gar nicht ein, obwohl sie mit und ohne Zusatz von absolutem Alcohol mit der Base bei gewöhnlichem Druck und im Einschmelzrohr bis zu 200° erhitzt wurden. Auch bei Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink etc., gelang die Condensation nicht. Besonders auffallend ist das negative Verhalten der beiden Homologen des Acetons im Gegensatz zu letzterem.

Aethyliden-o-Amidobenzylalcohol.

$$CH_3 . CH : N . C_6H_4 CH_2 OH.$$

o-Amidobenzylalcohol wurde in frisch bereitetem Acetaldehyd gelöst, wobei die Mischung ins Sieden geräth. Die Reaction wurde durch Kühlung mit Eis gemässigt.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Aldehyds hinterbleibt das Condensationsproduct als gelbliches Oel, das man zur Reinigung in vacuo destillirt. Bei 5 mm. Druck ging alles bei 135—137° über. Das nahezu farblose, ölige Destillat ist beständig gegen Alkali, von Mineralsäuren wird es angegriffen. Es ist schwer löslich in Wasser, dagegen mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischbar. Die Substanz bleibt auch bei längerem Stehen in der Kälte flüssig. Die Ausbeute ist quantitativ:

0,1657 gr. Substanz
0,4400 „ Kohlensäure
0,1105 „ Wasser.

Berechnet für: $C_9H_{11}NO$.	Gefunden:
C = 72,48%	72,42%
H = 7,38 „	7,41 „

Trichloraethyliden-o-Amidobenzylalcohol.

$CCl_3 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH$.

Aequimolekulare Mengen o-Amidobenzylalcohol und Chloral wirken unter Erwärmung auf einander ein. Die Reaction wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Es bleibt ein brauner zäher Körper zurück, welcher, mit Wasser übergossen, einige Zeit bei Seite gestellt wurde, um etwa nicht verändertes Chloral zu zersetzen. Schon nach kurzer Zeit erstarrt das Condensationsproduct zu einer krystallinischen Kruste, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Weisse, glänzende Blättchen, welche, dem Licht längere Zeit ausgesetzt, sich roth färben. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol und Aether. Schmelzpunkt 92°. Von dem durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Körper wurde eine Chlorbestimmung nach Carius und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche folgende Zahlen ergaben:

0,2204 Substanz
0,3738 Chlorsilber.

0,2750 gr. Substanz lieferten bei 15° C. und 737 mm. Druck 13,6 cc. Stickstoff.

Berechnet für: $C_9H_8NOCl_3$	Gefunden:
Cl = 42,18%	41,99%
N = 5,61 „	5,54 „

Amidobenzylalcohol und Acrolein

wirken in verdünntem Zustande mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein. Die Componenten werden daher in alcoholischer Lösung zusammengebracht, wobei das Reactionsproduct als schwach röthlich gefärbter, amorpher Niederschlag ausfällt, der sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alcohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Chloroform löst. Er wurde durch Lösen in letzterem und Fällen

mit Aether oder Alcohol zu reinigen versucht. Die Substanz wurde als amorphes, röthlich gefärbtes, hochschmelzendes Pulver erhalten. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung eines Allyliden-bis-o-amidobenzylalcohols, $CH_2 : CH . CH(NH . C_6H_4 . CH_2OH)_2$ entsprechen. Vorstehende Formel dürfte jedoch nur mit Reserve gegeben werden, zumal durch die kürzlich von Miller u. Ploehl[1]) veröffentlichten Untersuchungen die Bildung von Condensationsproducten vom Typus $RCH(NHR)_2$ wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

0,1188 gr. Substanz
0,3140 „ Kohlensäure
0,0723 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{17}H_{20}N_2O_2$.	für: $C_{10}H_{11}NO$.	Gefunden:
C = 71,83%	74,53%	72,08%
H = 7,04 „	6,75 „	6,76 „

Benzyliden-o-Amidobenzylalcohol.

$C_6H_5CH : N . C_6H_4CH_2OH$.

Man erhält die neue Verbindung am besten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der Componenten auf dem Wasserbade. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wurde aus heissem verdünnten Alcohol umkrystallisirt. Weisse Blättchen, unlöslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin, leicht löslich in heissem Alcohol, Benzol und Eisessig. Schmelzpunkt 115°. Der Körper wird durch Mineralsäuren in Benzaldehyd und o-Amidobenzylalcohol gespalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

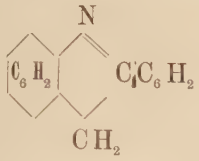
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1462 gr. Substanz
0,4279 „ Kohlensäure
0,0795 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO$.	Gefunden:
C = 79,62	79,82%
H = 6,16	6,04 „

[1]) B XXV, 2020.

Es gelang nicht, die Substanz durch Erhitzen oder Einwirkung wasserentziehender Mittel in eine Verbindung von folgender Constitution:



überzuführen. Stets trat tiefergreifende Zersetzung ein.

m-Nitrobenzyliden-o-Amidobenzylalcohol.

$$NO_2 . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 CH_2 OH.$$

wurde wie die vorhergehende Verbindung aus m-Nitrobenzylaldehyd und dem Amidoalcohol dargestellt. Aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt erhält man sie in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 93°, schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether, Alcohol, Eisessig und Benzol.

0,1764 gr. Substanz
0,4252 „ Kohlensäure
0,0757 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O_3$	Gefunden:
C = 65,63%	65,78%
H = 4,68 „	4,75 „

o-Oxybenzyliden-o-amidobenzylalcohol.

$$HO . C_6H_4 . CH : N . C_6H_4 . CH_2 OH$$

wurde durch Erhitzen des Alcohols mit der berechneten Menge Salicylaldehyd auf dem Wasserbade erhalten. Hellgelbe Nadeln, welche bei 117° schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge und den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, lösen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3135 gr. Substanz
0,8503 „ Kohlensäure
0,1616 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden:
C = 74,01	73,97%
H = 5,72	5,73 „

p. Oxybenzyliden-o-amidobenzylalcohol.

$HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2OH.$

Im geschmolzenen reinen o-Amidobenzylalcohol wurde die entsprechende Menge p. Oxybenzaldehyd eingetragen und auf dem Wasserbad erwärmt. Das harzige Reactionsprodukt wurde in Alcohol heiss gelöst und nach Zusatz von etwas Wasser einige Tage in der Kälte stehen gelassen; es scheiden sich gelbliche Krystalle, untermischt mit einem braunen Oel ab. Letzteres wird durch Aufstreichen auf Thon entfernt; der Rückstand wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzolligroin gereinigt. Schwachgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 137°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2318 gr. Substanz
0,6288 „ Kohlensäure
0,1180 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden:
C = 74,01%	73,99%
H = 5,72 „	5,65 „

p. Oxy-m-methoxybenzyliden-o-Amidobenzylalcohol.

(Vanilliden-o-amidobenzylalcohol.)

$\left.\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CH_2OH.$

o-Amidobenzylalcohol und Vanillin wurden in berechneten Mengen unter Zusatz von wenig absolutem Alcohol zusammengebracht und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen hatte sich die Hauptmenge des Condensationsproduktes in Form gelblicher warzenförmig gruppirter Nadeln ausgeschieden. Der in der Mutterlauge befindliche Theil wurde durch freiwilliges Verdunsten derselben gewonnen. — Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alcohol und Nachwaschen der Krystalle mit etwas

Aether erhält man den Vanilliden-o-amidobenzylalcohol rein, als feine, weisse, geruchlose Nadeln. Schmelzpunkt 119°. — Er ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, in Alcohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wegen seiner grossen Empfindlichkeit gegen Säuredämpfe musste er zur Analyse über Aetznatron getrocknet werden.

0,2038 gr. Substanz
0,5241 „ Kohlensäure
0,1086 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{15}H_{15}NO_3$	Gefunden:
C = 70,04%	70,18%
H = 5,84 „	5,92 „

Methylen-m-p-dioxybenzyliden-o-Amidobenzylalcohol (Piperoniden-o-amidobenzylalcohol).

$$CH_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3 . CH : N . C_6H_4 . CH_2OH.$$

Aequimolekulare Mengen von Piperonal und Base wurden einige Zeit auf 100° erwärmt, die krystallinische Schmelze in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt. Die Substanz ist darin in der Wärme mässig löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 78° schmelzen und sich leicht in Alcohol, Essigaether und Benzol lösen. In reinem Zustand ist der Körper geruchlos. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1845 gr. Substanz
0,4786 „ Kohlensäure
0,0841 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}NO_3$	Gefunden:
C = 70,59%	70,74%
H = 5,10 „	5,06 „

p. Isopropylbenzyliden-o-Amidobenzylalcohol

$$H_7 C_3 . C_6 H_4 . CH : N . C_6 H_4 . CH_2 OH$$

bildet sich unter Wasserabspaltung aus Cuminol und dem Alcohol wie die vorstehende Verbindung. Die krystallinische Schmelze krystallisirt man aus verdünntem Alcohol um und erhält so das Condensationsproduct in weissen bei 103° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in Aether, Alcohol, Essigaether und Benzol lösen.

0,1426 gr. Substanz
0,4218 „ Kohlensäure
0,0990 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{17} H_{19} NO$	Gefunden.
C = 80,63%	80,67%
H = 7,51 „	7,71 „.

Isopropylen-o-Amidobenzylalcohol.

$$(CH_3)_2 C . N . C_6 H_4 . CH_2 OH.$$

o-Amidobenzylalcohol vereinigt sich mit Aceton unter Wasserabspaltung ausserordentlich leicht. Man braucht ersteren nur in wenig Aceton zu lösen, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung des neuen Körpers in grossen, wohlausgebildeten, durchsichtigen, dicken Tafeln. Durch kurzes Erwärmen wird die Reaction beschleunigt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetons wird der feste Rückstand zweckmässig aus absolutem Alcohol umkrystallisirt.

Das Condensationsproduct ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroin, leichtnr in Alcohol, Aether, Essigaether, Aceton und Benzol. Bei langsamer Verdunstung krystallisirt die Substanz in grossen Tafeln, bei raschem Abkühlen heisser, gesättigter Lösungen in flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°. Die Verbindung destillirt in kleinen Mengen unzersetzt bei hoher Temperatur. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Analyse des aus Alcohol umkrystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,2015 gr. Substanz
0,5442 „ Kohlensäure
0,1433 „ Wasser.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden:
C. = 73,62%	73,65%
H. = 7,97 „	7,90 „

Der Körper wird von Mineralsäuren zersetzt, von Alkalien dagegen nicht angegriffen. Als man die Substanz in einem Proberöhrchen mit 50 procentiger Kalilauge erhitzte, verflüchtigte sie sich unzersetzt und setzte sich als krystallinisches Sublimat an dem kälteren Theil des Rohres ab. Chlorzink greift den Körper je nach der Temperatur entweder gar nicht an oder verwandelt ihn in harzige Zersetzungsproducte.

VI. Synthese des 2-Dimethyldihydroindols.

In Vorstehendem wurde schon erwähnt, dass die Jodalkyle in wenig glatter Weise auf o-Amidobenzylalcohol einwirken und sich daher auf diesem Wege Homologe des Alcohols vom Typus $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NHR\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$ nicht leicht darstellen lassen. Es wurde darum versucht, nach einer anderen Methode zu diesen Verbindungen zu gelangen und zwar durch Reduction der Condensationsproducte der Aldehyde und Ketone mit o-Amidobenzylalcohol von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:CHR\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix} \text{ resp. } C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:CR_2\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$$

Durch Addition von zwei Wasserstoffatomen mussten dieselben die gesuchten Derivate des o-Amidobenzylalcohols liefern:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:CHR\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix} + H_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH.CH_2R\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$$

Als Ausgangsproduct wurde der vorher beschriebene Isopropylen-o-amidobenzylalcohol gewählt. Durch Reduction desselben mit Natrium in alcoholischer Lösung entstand glatt der Isopropyl-o-amidobenzylalcohol.

$$\begin{matrix}C_6H_4N:C(CH_3)_2\\ CH_2OH\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}C_6H_4.NH.CH(CH_3)_2\\ CH_2OH\end{matrix}$$

Während der Isopropylen-o-amidobenzylalcohol unzersetzt destillirt und auch bei Einwirkung wasserentziehender Mittel keine weitere

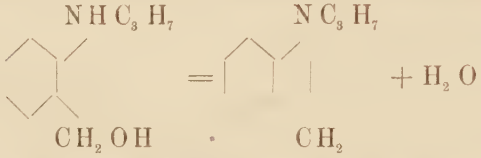
Wasserabspaltung erleidet, verliert letzterer beim Destilliren ein Molekül Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{13}N + H_2O.$$

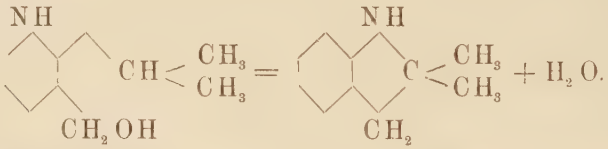
Die Base $C_{10}H_{13}N$ destillirt unzersetzt etwas über 200° und entsteht in theoretischer Menge. Der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften deuten darauf hin, dass ihr die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ und nicht etwa ein vielfaches derselben zukommt, der Process mithin intra molekular stattgefunden hat.

Hierbei kommen drei Möglichkeiten in Betracht.[1])

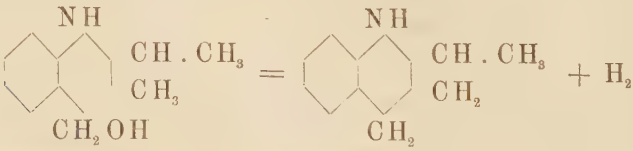
Entweder tritt das Hydroxyl mit dem Imidwasserstoff aus und es entsteht eine tertiäre Base, das i-Propyl-o-benzylenimid



oder die Hydroxylgruppe vereinigt sich mit dem Wassersoff des im Isopropyl enthaltenen Methins unter Bildung von Dimethyldihydrindol:



oder schliesslich der Hydroxylrest entnimmt den Wasserstoff einem der beiden Methyle. In diesem Falle müsste das schon bekannte Tetrahydrochinaldin entstehen:



[1]) Eine vierte Möglichkeit, dass das Hydroxyl mit einem Wasserstoff des Benzolkerns austrete, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden. Wäre die Tendenz zu einer derartigen Condensation vorhanden, so müssten der Benzylalcohol und seine zahlreichen anderen Derivate wohl auch in diesem Sinne reagiren, was thatsächlich noch nie beobachtet wurde.

Die Entscheidung war leicht zu treffen. Die neue Verbindung ist eine secundäre Base, die erste Gleichung kommt daher nicht in Betracht. Sie ist ferner nicht identisch mit dem von Jackson[1]) und von v. Miller und Doebner[2]) dargestellten Tetrahydrochinaldin. Die Bildungsweise und Constitution der Base $C_{10}H_{13}N$ wird daher durch die zweite Formelgleichung veranschaulicht. Sie ist 2 Dimethyldihydrindol[3]).

Isopropyl-o-Amidobenzylalcohol

$(CH_3)_2 CH NH C_6 H_4 . CH_2 OH.$

Zur Reduction des i-Propylen-o-Amidobenzylalcohols wurde derselbe in wenig absolutem Alcohol gelöst und in die siedende Lösung metallisches Natrium (2½ Theile auf 1 Theil des Condensationsproductes) portionsweise eingetragen. Die nach dem Erkalten fest werdende Masse mit dem mehrfachen Volum absoluten Aethers gemischt und nach einigen Stunden vom abgeschiedenen Natriumalcoholat abfiltrirt. Zur vollständigen Entfernung des in Lösung gebliebenen Natrium leitet man Kohlensäure ein', filtrirt nochmals und destillirt die getrocknete Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab.

Das Reductionsproduct hinterbleibt als gelbliches Oel, das sich schwer in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren und in den meisten organischen Lösungsmitteln löst. Die Base besitzt einen schwachen etwas an Ligroin erinnernden Geruch. Schon früher wurde erwähnt, dass sich der Körper nicht unzersetzt destilliren lässt. Er destillirt unscharf von 210—260°. Die Hauptmenge geht bei 250—260° über und besteht fast nur aus Isopropyl-o-Amidobenzylalcohol, während die niedriger siedenden Antheile das aus demselben durch Wasserabspaltung erhaltene Indolderivat enthalten.

---

[1]) B XXIV, 890.

[2]) B XXVI, 2467.

[3]) Die Bezeichnung der Stellung der Substituenten geschieht nach dem Schema:

Bei wiederholter Destillation entstehen immer neue Mengen des letzteren, sodass eine Reinigung auf diesem Wege nicht möglich ist. Selbst bei der Destillation im luftverdünnten Raume lässt sich die Wasserabspaltung nicht ganz vermeiden.

Bei 45 mm Druck siedete der i-Propyl-o-Amidobenzylalcohol gegen 170°.

Die Analyse des Destillats zeigt, dass erhebliche Mengen des Hydrindols in demselben enthalten sein müssen.

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NO$	Gefunden:
C = 72,72%	74,97%
H = 9,09 „	9,22 „

2-Dimethyldihydrindol $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$.

Zur Darstellung desselben wurde der i-Propyl-o-Amidobenzylalcohol zwei Stunden rückfliessend gekocht und der Destillation unterworfen. Zuerst geht Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch auf 210°, den Siedepunkt der Base. Sie enthält noch Spuren einer sauerstoffhaltigen Substanz, von der sie durch Destillation über metallisches Natrium vollends befreit wird. Das Dimethyldihydrindol siedet in reinem Zustand constant bei 210° (uncorr). Es stellt ein farbloses Oel von schwachem, terpentinartigem Geruch dar, das sich fast gar nicht in Wasser, dagegen leicht in verdünnten Mineralsäuren löst.

Mit den meisten organischen Lösungsmitteln ist es in jedem Verhältniss mischbar. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Base gelblich.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oels ergab folgende Zahlen:

0,2167 gr. Substanz
0,6471 „ Kohlensäure
0,1833 „ Wasser.

0,2032 gr. Substanz lieferten bei 740,5 mm Druck und einer Temperatur von 22° C. 17,4 CC Stickstoff.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}N$	Gefunden:
C = 81,63%	81,44%
H = 8,84 „	9,39 „
N = 9,52 „	9,49 „ .

In einer schwach sauren, wässrigen Eisenchloridlösung erzeugt die Base eine rothe Färbung. Die Fichtenspanreaction ist undeutlich, schwach rothbraun.

Erhitzt man das Indolderivat kurze Zeit mit Silbernitratlösung, so tritt Schwärzung und Ausscheidung von Silber ein.

Als secundäre Base vereinigt sie sich mit Jodaethyl zu einem Jodhydrat, das in schönen, gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Aus der wässrigen Lösung desselben wird durch Alkali die aethylirte Base ölig gefällt.

Das Nitrosanin, $C_{10}H_{12}N.NO$, scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu salzsauren Lösung des Hydrindols als rotbraunes Oel ab, das sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raum, unter Abspaltung nitroser Dämpfe zersetzt.

Das Dimethyldihydrindol liefert ein öliges Pikrat, das Golddoppelsalz fällt ebenfalls ölig aus und verharzt rasch, wobei metallisches Gold ausgeschieden wird.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N.HCl$, erhält man durch Einleiten trockener, gasförmiger Salzsäure in die aetherische Lösung der Base als krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser und Alcohol löst. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln.

Beim Kochen mit Wasser, ebenso bei längerem Stehen an der Luft, gibt es allmählich Salzsäure ab und bildet die Base zurück. Es schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

Die Chlorbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,2013 gr. Substanz
0,1611 „ Chlorsilber.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}NHCl$	Gefunden:
Cl = 19,89%	20,35%.

Platindoppelsalz $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man die concentrirte, alcoholische Lösung des Chlorhydrats mit einer ebensolchen von Platinchlorid, so krystallisiren nach kurzer Zeit orangerothe Täfelchen aus, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser, schwerer in Al-

cohol lösen. Das Doppelsalz lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, da die Lösungen desselben in Wasser oder Alcohol bei Erhitzen Zersetzung erleiden. Zur Entfernung überschüssigen Platinchlorids wurde mit Aetheralcohol nachgewaschen.

Die Platinbestimmung ergab eine der zu erwartenden Zusammensetzung entsprechende Menge Platin.

0,2121 gr. Substanz
0,0588 „ Platin.

Berechnet für: $C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$	Gefunden:
Pt = 27,69	27,72%

VII. Reduction des Benzyliden-o-Amidobenzylalcohols.

Benzyl-o-Amidobenzylalcohol
$C_6H_5CH_2NH.C_6H_4.CH_2OH$.

Dieselbe wurde nach der von O. Fischer[1]) für Benzylidenanilin angegebenen Vorschrift mit Natriumamalgam in absolut alcoholischer Lösung ausgeführt. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser trat eine milchige Trübung ein und bald erstarrte die ganze Masse zu einem Brei feiner Nadeln. Trotz öfteren Umkrystallisirens aus heissem Wasser und Behandeln mit verdünnter Essigsäure konnte der Benzylamidobenzylalcohol nicht analysenrein erhalten werden. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Der Benzyl-o-amidobenzylalcohol krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln. Er ist leicht löslich in Alcohol, schwer in kaltem Wasser und schmilzt unscharf bei ca. 52°. In Essigsäure löst er sich leicht und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

VIII. Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalcohol.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalcohol entsteht bekanntlich das Thiocarbamidophenol (Oxyphenyl-

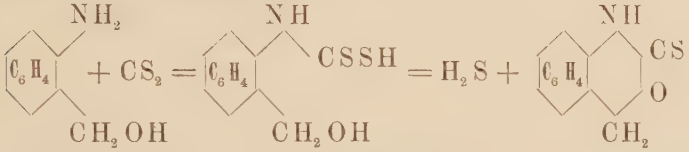
[1]) Ann. 241, 328.

senföl), C_7H_5NSO [1]). In analoger Art reagirt der Schwefelkohlenstoff auch auf den o-Amidobenzylalcohol.

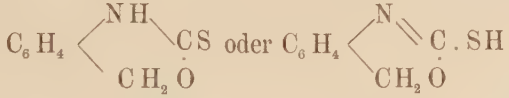
Das Reactionsproduct besitzt die Zusammensetzung C_8H_7NSO, unterscheidet sich demnach von der obigen Verbindung ebenso wie der Amidobenzylalcohol vom Amidophenol um ein Plus von CH_2.

Die Entstehung des Thiocarbamidophenols kann in zwei Phasen verlaufend gedacht werden: Intermediär entsteht aus Schwefelkohlenstoff und o-Amidophenol die o-Oxyphenyldithiocarbaminsäure, $HO.C_6H_4.NHCSSH$, welche unter Schwefelwasserstoffabspaltung das Oxyphenylsenföl $C_6H_4\begin{cases}N\\O\end{cases}C.SH$ liefert.

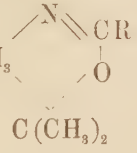
In ganz analoger Weise lässt sich auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den o-Amidobenzylalcohol durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:



Welche der beiden tautomeren Formen:



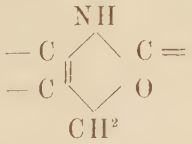
der neuen Substanz entspricht, konnte zur Zeit noch nicht festgestellt werden. Der Körper wurde als Thiocumazon bezeichnet, um durch diese Benennung auf die nahe Beziehung desselben zu den von O. Widmann [2]) auf synthetische Wege erhaltenen

Cumazonsäuren: 

hinzuweisen.

[1]) Dünner, B IX, 465.
[2]) B XVI, 2576.

Beide, sowohl das Thiocumazon als auch die Cumazonsäuren enthalten den Pentoxazolinring[1])



und können daher auch Phen- oder Benzopentoxazoline genannt werden. Der Kürze halber wurde der obigen Bezeichnung den Vorzug gegeben.

Thiocumazon, C_8H_7NSO.

o-Amidobenzylalcohol (1 Theil) wurde in wenig absolutem Alcohol gelöst, Schwefelkohlenstoff (2 Theile) zugegeben und die Mischung 8—10 Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Hierauf destillirt man im Wasserdampfstrom, wobei Alcohol, unangegriffener Schwefelkohlenstoff und in geringer Menge ein mercaptanartig riechendes Nebenproduct übergehen. Das Thiocumazon bleibt im Destillationsrückstande und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die neue Verbindung wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Das Thiocumazon wurde so in Form weisser Nadeln erhalten, die sich in heissem Wasser, noch leichter in Alcohol, Aether, Essigäther, Eisessig und Benzol lösen. Es ist unlöslich in Ligroin. Die Substanz ist zugleich Säure und Base. Sie löst sich sowohl in Mineralsäuren, aus denen sie durch Wasser nicht gefällt wird, als auch in Kali- und Natronlauge. Heisses Alkali bewirkt keine Zersetzung. Durch vorsichtigen Zusatz von Säuren wird das Thiocumazon aus erhitzten alkalischen Lösungen unverändert ausgefällt. Es schmilz bei 142° unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar wird. Versetzt man die alcoholische oder wässrige Lösung mit Silbernitrat, so bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag; beim Kochen findet jedoch keine Abscheidung von Schwefelsilber statt. Ebensowenig wird der Körper durch Quecksilberoxyd entschwefelt.

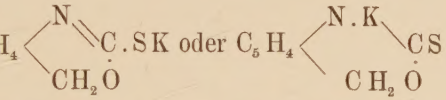
[1]) Gabriel, B XXIV, 3213.

Aus der salzsauren Lösung des Thiocumazons fällt Platinchlorid ein Platindoppelsalz in amorphen, gelben Flocken, die sich weder in Alcohol noch in Wasser lösen.

Die Elementaranalyse und Schwefelbestimmung des im Toluolbad getrockneten Thiocumazons ergab folgende Zahlen:

0,1506 gr. Substanz
0,3229 „ Kohlensäure
0,0643 „ Wasser
0,1590 „ Substanz
0,2202 „ Baryumsulfat.

Berechnet für: C_8H_7NSO.	Gefunden:
C = 58,18	58,47%
H = 4,24	4,74 „
S = 19,39	19,18 „

Das Kaliumsalz,  oder

wird auf Zusatz von alcoholischem Kali zu einer concentrirten alcoholischen Lösung des Thiocumazons in Gestalt atlasglänzender weisser Blättchen erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alcohol, unlöslich in Aether. An der Luft zerfliesst es.

Die Kaliumbestimmung des im Toluolbad getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

0,2509 gr. Substanz
0,1091 „ Kaliumsulfat
0,2153 „ Substanz
0,0923 „ Kaliumsulfat.

Berechnet für: C_8H_6NSOR.	Gefunden:	
K = 19,21	19,49	19,22%